

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003297820
PUBLICATION DATE : 17-10-03

APPLICATION DATE : 29-03-02
APPLICATION NUMBER : 2002095497

APPLICANT : JSR CORP;

INVENTOR : SHIODA ATSUSHI;

INT.CL. : H01L 21/312 C08K 5/00 C08L 83/14 C08L 83/16 H01L 21/768 // C08G 77/50 C08G 77/60

TITLE : COMPOSITION FOR FORMING INTERLAYER FILM FOR SEMICONDUCTOR DEVICE,
AND INTERLAYER FILM FOR SEMICONDUCTOR DEVICE

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a material for forming an interlayer insulation film for a semiconductor device or the like which has a low dielectric property and enables the formation of a coating film by short-time baking if being used on a base material (or substrate), with the coating film having superior heat resistance, crack resistance, and CMP resistance.

SOLUTION: The composition for forming an interlayer film for a semiconductor device includes (A) a silicon-contained polymeric compound having a repeated, unit which contains a carbon-carbon triple bond and -Si-, and (B) an organic solvent.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-297820

(P2003-297820A)

(43) 公開日 平成15年10月17日 (2003. 10. 17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
H 0 1 L 21/312		H 0 1 L 21/312	C 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 3 5
C 0 8 L 83/14		C 0 8 L 83/14	5 F 0 3 3
83/16		83/16	5 F 0 5 8
H 0 1 L 21/768		C 0 8 G 77/50	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-95497(P2002-95497)

(22) 出願日 平成14年3月29日 (2002. 3. 29)

(71) 出願人 000004178

J S R株式会社

東京都中央区築地五丁目6番10号

(72) 発明者 林 英治

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 池田 憲彦

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 塩田 淳

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置用層間膜形成用組成物および半導体装置用層間膜

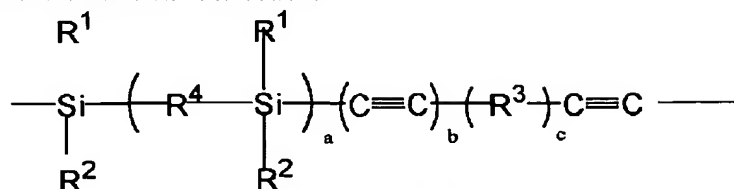
(57) 【要約】

【課題】 基材（又は基板）上に適用すると短時間焼成で塗膜が形成され、この塗膜は耐熱性、クラック耐性、CMP耐性に優れ、低誘電性であり半導体素子などにおける層間絶縁膜形成用材料を得る。

【解決手段】 (A) 炭素-炭素三重結合および-S i-を含む繰り返し単位を有する含ケイ素高分子化合物と (B) 有機溶媒を含むことを特徴とする半導体装置用層間膜形成用組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 一般式 (1) で表される繰り返し単位を有する含ケイ素高分子化合物と (B) 有機溶媒を含むことを特徴とする半導体装置用層間膜形成用組成物 *



(式中、 R^1, R^2 は、互いに独立に水素原子、炭素数 1 から 30 の置換基を有してもよい炭化水素基であり、 R^3 は二価の有機基を示し、 R^4 は $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{NH}-$ またはフェニレン基を示し、 a, b, c はそれぞれ 0 または 1 である。)

【請求項 2】 (C) 硬化促進添加剤をさらに含むことを特徴とする請求項 1 記載の半導体装置用層間膜形成用組成物。

【請求項 3】 請求項 1 記載の半導体装置用層間膜形成用組成物を基板上に塗布し加熱することを特徴とする半導体装置用層間膜の形成方法。

【請求項 4】 請求項 3 記載の方法によって形成されることを特徴とする半導体装置用層間膜。

【請求項 5】 請求項 3 記載の方法によって形成されることを特徴とする半導体装置用絶縁膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、低誘電性、クラック耐性、CMP 耐性に優れた塗膜が形成可能な半導体装置用層間膜形成用組成物およびそれを用いた絶縁膜に関する。

【0002】

【従来の技術】電子材料用途において、近年、高集積化、多機能化、高性能化に伴い、回路抵抗や配線間のコンデンサー容量が増大して、消費電力が増加するだけでなく、遅延時間も増大して、デバイスの信号スピードが低下したり、クロストークの大きな要因となっている。そのため、寄生抵抗や寄生容量を下げるのが求められており、その解決策の一つとして、配線の周辺を低誘電の層間絶縁膜で被うことにより、寄生容量を下げてデバイス的高速化に対応しようとしている。また、LCD 関連用途では、低誘電性に加え、さらに透明性の要求もある。

【0003】この要求に適応する耐熱性の有機材料として、ポリイミドが広く知られているが、極性の高いイミド基を含むため、低誘電性、低吸水性の面、さらに着色するという問題があり、満足なものは得られていない。一方、極性基を含まない高耐熱性の有機材料として、ポリフェニレンが知られている。このポリフェニレンは耐

* 物。

一般式 (1)

【化 1】

熱性に優れるが、有機溶媒可溶性に劣るため、一般に側鎖に可溶性基を導入することが行われている。このようなポリフェニレンとしては、例えば、米国特許第 5, 214, 044 号明細書、国際出願 WO 96/28491 号明細書、ヨーロッパ特許公開第 629217 号公報などに記載されているポリマーを挙げることができる。これらのポリマーは、基本的にポリパラフェニレン構造を主としており、屈曲性モノマーを一部共重合するなどしているものの、特定の有機溶媒にしか溶けず、また剛直分子に起因する高粘度溶液の問題もあり、加工性として、決して満足したものではない。さらに、耐溶剤性の付与、物理的耐熱性、機械的性質の改善などのために、ポリフェニレン系ポリマーの架橋についても検討され、従来から、アセチレン結合を利用した架橋反応が知られているが、該構造を導入適用できるポリフェニレン（ポリアリーレン）構造や反応にも限界があり、また原料的にも特殊なアセチレン化合物を使用し、また硬化温度も高いという加工の汎用性に問題がある。また、ポリアリーレンの加工性や溶解性を高めるため、ポリマー中にエーテル元素を導入することも検討されているが、得られるポリマーの耐熱性に問題がある。

【0004】半導体装置の微細化に伴うその他の技術的課題として、絶縁膜の力学的強度があげられる。現在、配線材料を従来のアルミから銅へ転換する動きが進行しているが、銅を配線として用いる場合、ダマシン法が用いられることが多く、その中でもビア配線とトレンチ配線を同時に形成できるデュアルダマシン法は、半導体装置の製造コストを低減できるので好ましい手法と見られている。このデュアルダマシン構造を形成する上で最も過酷なプロセスは、化学的機械的研磨 (CMP) 工程である。得にダマシン構造では、異種材料間の界面が多く存在する。例えば、エッチングレート比の異なる有機膜と無機膜の組み合わせによるパターン形成などが考えられる。この様に、絶縁膜と接する材料の多くは、絶縁層と全くことなる力学強度、熱的性質を有している。この力学パラメーターのミスマッチが、CMP 工程において、界面における応力の集中を招き、剥離やクラック発生などの問題を引き起こしている。このように、低誘電率材料であって、加工性、耐熱性、クラック耐性、CMP 耐性を改善するための簡便なプロセスで適用性の広い硬化性を

付与する塗膜の形成方法は極めて少ないのが現状である。

【0005】

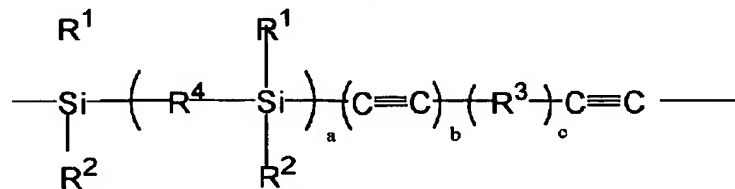
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を背景になされたもので、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、低誘電性、クラック耐性、CMP耐性に優れた塗膜形成方法およびそれを用いた絶縁膜を提供することを目的とする。

*【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)一般式(1)で表される繰り返し単位を有する含ケイ素高分子化合物と(B)有機溶媒を含むことを特徴とする半導体装置用層間膜形成用組成物。

一般式(1)

【化2】



(式中、R¹, R²は、互いに独立に水素原子、炭素数1から30の置換基を有してもよい炭化水素基であり、R¹は二価の有機基を示し、R⁴は-O-、-CH₂-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -NH-またはフェニレン基を示し、a, b, cはそれぞれ0または1である。)

【0007】

【発明の実施の形態】R¹, R²の炭素数1から30の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデカニル基、トリフルオロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、クロロメチル基、アミノメチル基、ヒドロキシメチル基、シリルメチル基、2-メトキシエチル基等のアルキル基、ビニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、3-ブテニル基、5-ヘキセニル基、1,3-ブタジエニル基、3,3,3-トリフルオロ-1-プロペニル基等のアルケニル基、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基、フェニルエチニル基等のアルキニル基、フェニル基、ナフチル基、ピラジニル基、4-メチルフェニル基、4-ビニルフェニル基、4-エチニルフェニル基、4-アミノフェニル基、4-クロロフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基、4-カルボキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-シリルフェニル基などの芳香族基等が挙げられる。これらの炭化水素基はハロゲン原子、

などで置換されていてもよい。

R³の二価の有機基としては、メチレン基、フルオロメチレン基などのフッ素原子で置換されていてもよいメチレン基、エチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、テトラフルオロエチレン基などのフッ素で置換されていてもよいアルキレン基、ビニレン基、プロペニレン基、ブタジエニレン基などのアルケニレン基、エチニレン基、プロピニレン基、ブチニレン基などのアルキニレン基、フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラセネディル基、ピリジネディル基、チオフェネディル基、フルオロフェニレン基、クロロフェニレン

基、メチルフェニレン基、シリルフェニレン基、ヒドロキシフェニレン基、アミノフェニレン基などの置換されていてもよいアリーレン基を挙げることができる。

【0008】本発明において、一般式(1)で表される繰り返し単位的具体例としては、シリレンエチニレン、

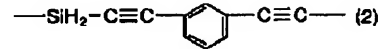
- 20 メチルシリレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン、シリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン(化学式(2))、シリレンエチニレン-1,4-フェニレンエチニレン、シリレンエチニレン-1,2-フェニレンエチニレン、メチルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン(化学式(3))、メチルシリレンエチニレン-1,4-フェニレンエチニレン、メチルシリレンエチニレン-1,2-フェニレンエチニレン、ジメチルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、ジメチルシリレンエチニレン-1,4-フェニレンエチニレン、ジメチルシリレンエチニレン-1,2-フェニレンエチニレン、ジエチルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン(化学式(4))、フェニルシリレンエチニレン-1,4-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-1,2-フェニレンエチニレン、ジフェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、ヘキシルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、ビニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン(化学式(5))、エチニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、2-プロペニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、2-プロピニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、トリフルオロメチルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、3,3,3-トリフルオロプロピルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、4-メチルフェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、4-ビニルフェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、4-エチニルフェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレン
- 30 40 50

エチニレン、フェニルエチニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、シリレンエチニレン(5-メチル-1,3-フェニレン)エチニレン、フェニルシリレンエチニレン(5-メチル-1,3-フェニレン)エチニレン、フェニルシリレンエチニレン(5-シリル-1,3-フェニレン)エチニレン、フェニルシリレンエチニレン(5-ヒドロキシ-1,3-フェニレン)エチニレン、フェニルシリレンエチニレン-2,7-ナフチレンエチニレン、シリレンエチニレン-5,10-アントラセネディルエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-4,4'-ビフェニレンエチニレン(化学式(6))、フェニルシリレンエチニレン-1,4-フェニレンオキシ-1',4'-フェニレンエチニレン(化学式(8))、フェニルシリレンエチニレン-1,4-フェニレンメチレン-1',4'-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-1,4-フェニレン-2,2-プロピリデン-1',4'-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-1,4-フェニレン-2,2-(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピリデン)-1',4'-フェニレンエチニレン(化学式(7))、フェニルシリレンエチニレン-2,5-ビリジネディルエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-2,5-チオフェネディルエチニレン、メチルシリレンエチニレンメチレンエチニレン、フェニルシリレン-1,4-フェニレン(フェニルシリレン)エチニレン-1',3'-フェニレンエチニレン(化学式(9))、フェニルシリレンオキシ(フェニルシリレン)エチニレン-1',3'-フェニレンエチニレン(化学式(10))、フェニルシリレンオキシ(フェニルシリレン)エチニレン-1',4'-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンイミノ(フェニルシリレン)エチニレン-1',3'-フェニレンエチニレン(化学式(11))、フェニルシリレンイミノ(フェニルシリレン)エチニレン-1',4'-フェニレンエチニレン、化学式(12)、シリレン-1,3-フェニレンエチニレン(化学式(19))、シリレン-1,4-フェニレンエチニレン、シリレン-1,2-フェニレンエチニレン、フェニルシリレン-1,3-フェニレンエチニレン(化学式(20))、フェニルシリレン-1,4-フェニレンエチニレン、フェニルシリレン-1,2-フェニレンエチニレン、ジフェニルシリレン-1,3-フェニレンエチニレン、メチルシリレン-1,3-フェニレンエチニレン(化学式(21))、メチルシリレン-1,4-フェニレンエチニレン、メチルシリレン-1,2-フェニレンエチニレン、ジメチルシリレン-1,3-フェニレンエチニレン、ジエチルシリレン-1,3-フェニレンエチニレン、フェニルシリレン-1,3-ブタジニレン、ジフェニルシリレン-1,3-ブタジニレン、フェニルシリレンメチレンエチニレン、ジフェニルシリレンメチレンエチニレンメチレン、フェニルシリレンメチ

レンエチニレンメチレン、シリレン-1,4-フェニレンエチニレン-1',4'-フェニレン、メチルシリレン-1,4-フェニレンエチニレン-1',4'-フェニレン、ジメチルシリレン-1,4-フェニレンエチニレン-1',4'-フェニレン、フェニルシリレン-1,4-フェニレンエチニレン-1',4'-フェニレン等が挙げられる。

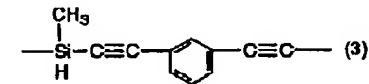
【0009】

【化3】



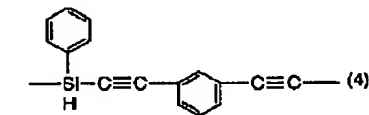
【0010】

【化4】



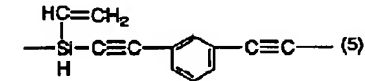
【0011】

【化5】



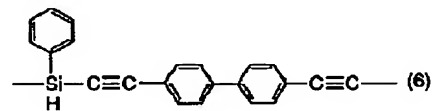
【0012】

【化6】



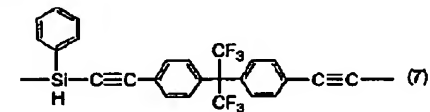
【0013】

【化7】



【0014】

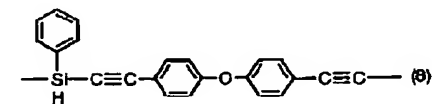
【化8】



【0015】、

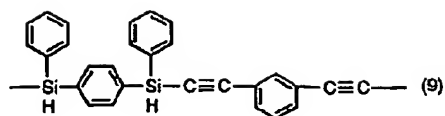
【0016】

【化9】



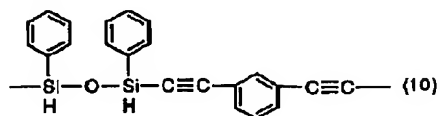
【0017】

【化10】



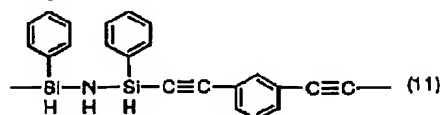
【0018】

【化11】



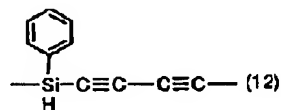
【0019】

【化12】



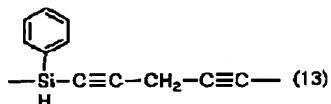
【0020】

【化13】

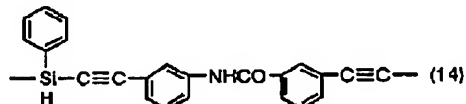


【0021】

【化14】

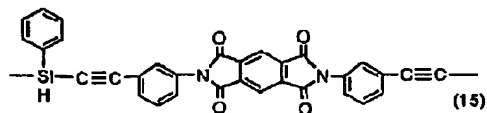


【化15】



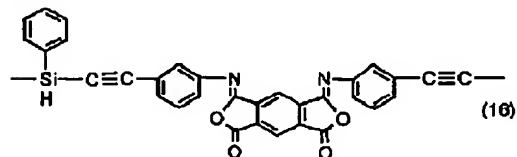
【0022】

【化16】



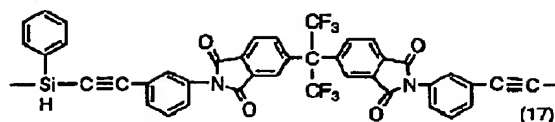
【0023】

【化17】



【0024】

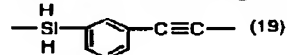
【化18】



【0025】

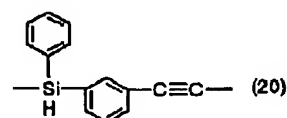
【化19】

10



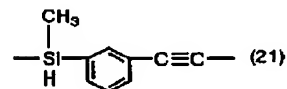
【0026】

【化20】



【0027】

20 【化21】



【0028】本発明で使用する含ケイ素高分子化合物としては、一般式(1)で表される繰り返し単位がメチルシリレンエチニレン-1, 3-フェニレンエチニレン(化学式(3))、およびフェニルシリレンエチニレン-1, 3-フェニレンエチニレン(化学式(4))が好ましく、さらに望ましくは、フェニルシリレンエチニレン-1, 3-フェニレンエチニレン(化学式(4))であることが好ましい。重量平均分子量に特に制限はないが、好ましくは500~500000である。これらの含ケイ素高分子化合物の形態は常温で固体もしくは液状である。

【0029】本発明において、含ケイ素高分子化合物の製造方法としては、塩基性酸化物、金属水素化物、金属化合物を触媒としてジエチニル化合物とシラン化合物の脱水素共重合を行う方法(特開平7-90085、特開平10-120689、特開平11-158187)や、塩基性酸化物を触媒としてエチニルシラン化合物の脱水素共重合を行う方法(特開平9-143271)、有機マグネシウム試薬とジクロロシラン類を反応させる方法(特開平7-102069、特開平11-029579)、塩化第一銅と三級アミンを触媒としてジエチニル化合物とシラン化合物の脱水素共重合を行う方法(Hua Qin Liu and John F. Harrod, The Canadian Journal of Chemistry, Vol. 68, 1100-1105(1990))、酸化マグネシウムを触媒としてジエチニル化合物とシラン化合物の脱水素共重合を行う方法(特開平7-90085および

び特開平 10-204181) 等が使用できるが、特にこれらの方法に限定されるものではない。

【0030】(B)有機溶媒

本発明の膜形成用組成物は、(A)成分を、通常、

(B)有機溶媒に溶解または分散してなる。この(B)有機溶媒としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、脂肪族炭化水素系溶媒、芳香族系溶媒および含ハロゲン溶媒の群から選ばれた少なくとも 1 種が挙げられる。

【0031】アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*i*-ペンタノール、2-メチルブタノール、*sec*-ペンタノール、*t*-ペンタノール、3-メトキシブタノール、*n*-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、*sec*-ヘキサノール、2-エチルブタノール、*sec*-ヘプタノール、ヘプタノール-3、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*sec*-オクタノール、*n*-ノニルアルコール、2, 6-ジメチルヘプタノール-4、*n*-デカノール、*sec*-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、*sec*-テトラデシルアルコール、*sec*-ヘプタデシルアルコール、フルフリルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコールなどのモノアルコール系溶媒；

【0032】エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2, 4, 2-メチルペンタンジオール-2, 4, 4-ヘキサジオール-2, 5, ヘプタンジオール-2, 4, 2-エチルヘキサジオール-1, 3, ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコールなどの多価アルコール系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテルなどの多

価アルコール部分エーテル系溶媒；などを挙げることができる。これらのアルコール系溶媒は、1 種あるいは 2 種以上を同時に使用してもよい。

【0033】ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-*i*-ブチルケトン、メチル-*n*-ペンチルケトン、エチル-*n*-ブチルケトン、メチル-*n*-ヘキシルケトン、ジ-*i*-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンションなどのケトン系溶媒を挙げることができる。これらのケトン系溶媒は、1 種あるいは 2 種以上を同時に使用してもよい。

【0034】アミド系溶媒としては、*N,N*-ジメチルイミダゾリジノン、*N*-メチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルプロピオンアミド、*N*-メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒を挙げることができる。これらのアミド系溶媒は、1 種あるいは 2 種以上を同時に使用してもよい。

【0035】エーテル系溶媒としては、エチルエーテル、*i*-プロピルエーテル、*n*-ブチルエーテル、*n*-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1, 2-プロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラ

ン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソールなどのエーテル系溶媒を挙げることができる。これらのエーテル系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0036】エステル系溶媒としては、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸sec-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジn-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどのエステル系溶媒を挙げることができる。これらのエステル系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0037】脂肪族炭化水素系溶媒としては、n-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、2,2,4-トリメチルペンタン、n-オクタン、i-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒を挙げることができる。これらの脂肪族炭化水素系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0038】芳香族炭化水素系溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、i-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、i-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-i-プロピルベンゼン、n-アミルナフタレン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒を挙げることができる。これらの芳香族炭化水素系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。含ハロゲン溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、フロン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、などの含ハロゲン溶媒を挙げることができる。

【0039】本発明においては、沸点が250℃未満の有機溶媒を使用することが望ましく、溶剤種としては、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤が特に望ましく、さらにそれらを1種あるいは2種以上を同時に使用することが望ましい。

【0040】その他の添加剤

本発明の膜形成用組成物には、さらに硬化促進剤、コロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活性剤、シランカップリング剤、トリアゼン化合物などの成分を添加してもよい。

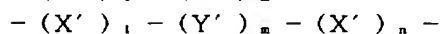
【0041】硬化促進剤としては、有機過酸化物が用いられる。有機過酸化物として、具体的には、BPO(過酸化ベンゾイル)、パーテトラA、パークミルD(ジクミルパーオキシサイド)、BTTB(3,3',4,4'-テトラブチルパーオキシカルボニルベンゾフェノン)(いずれも日本油脂社製)などが挙げられる。更に、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(V-601、和光純薬社製)、1,1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)(OT(azo)-15、大塚化学社製)などの有機アゾ化合物も、有機過酸化物なども効果が認められる。上記ハイドロシリレーション用促進剤の配合量は、膜形成用組成物100部に対して0.1~50部、好ましくは1~30部である。

【0042】コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5~30 μ m、好ましくは10~20 μ m、固形分濃度が10~40重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業(株)製、メタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業(株)製、オスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業(株)製のアルミナゾル520、同100、同200；川研ファインケミカル(株)製のアルミナクリアゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。

【0043】有機ポリマーとしては、例えば、糖鎖構造を有する重合体、ビニルアミド系重合体、(メタ)アクリル系重合体、芳香族ビニル化合物系重合体、デンドリマー、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアリーレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体、ポリアルキレンオキサライド構造を有する重合体などを挙げることができる。

【0044】ポリアルキレンオキサライド構造を有する重合体としては、ポリメチレンオキサライド構造、ポリエチレンオキサライド構造、ポリプロピレンオキサライド構造、ポリテトラメチレンオキサライド構造、ポリブチレンオキサライド構造などが挙げられる。具体的には、ポリオキシメチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエー

テル、ポリオキシエチレンステロールエーテル、ポリオキシエチレンラノリン誘導体、アルキルフェノールホルマリン縮合物の酸化エチレン誘導体、ポリオキシエチレンポリオキシシプロビレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシシプロビレンアルキルエーテルなどのエーテル型化合物、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩などのエーテルエステル型化合物、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型化合物などを挙げることができる。ポリオキシエチレンポリオキシシプロビレンブロックポリマーとしては、下記のようなブロック構造を有する化合物が挙げられる。



〔式中、X' は-CH₂CH₂O-で表される基を、Y' は-CH₂CH(CH₃)O-で表される基を示し、1は1～90、mは10～99、nは0～90の数を示す。〕

【0045】これらの中で、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシシプロビレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシシプロビレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、などのエーテル型化合物をより好ましい例として挙げることができる。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0046】界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、ポリ(メタ)アクリレート系界面活性剤などを挙げることができ、好ましくはフッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤を挙げることができる。

【0047】フッ素系界面活性剤としては、例えば、1, 1, 2, 2-テトラフロロオクチル(1, 1, 2, 2-テトラフロロプロピル)エーテル、1, 1, 2, 2-テトラフロロオクチルヘキシルエーテル、オクタエチレングリコールジ(1, 1, 2, 2-テトラフロロブチル)エーテル、ヘキサエチレングリコール(1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロベンチル)エーテル、オクタプロピレングリコールジ(1, 1, 2, 2-テトラフロロブチル)エーテル、ヘキサプロピレングリコール

ジ(1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロベンチル)エーテル、パーフロロドデシルスルホン酸ナトリウム、1, 1, 2, 2, 8, 8, 9, 9, 10, 10-デカフロロドデカン、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロデカン、N-[3-(パーフルオロオクタンスルホンアミド)プロピル]-N, N'-ジメチル-N-カルボキシメチレンアンモニウムベタイン、パーフルオロアルキルスルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル-N-エチルスルホニルグリシン塩、リン酸ビス(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-エチルアミノエチル)、モノパーフルオロアルキルエチルリン酸エステルなどの末端、主鎖および側鎖の少なくとも何れかの部位にフルオロアルキルまたはフルオロアルキレン基を有する化合物からなるフッ素系界面活性剤を挙げることができる。また、市販品としては、メガファックF142D、同F172、同F173、同F183〔以上、大日本インキ化学工業(株)製〕、エフトップEF301、同303、同352〔新秋田化成(株)製〕、フロラードFC-430、同FC-431〔住友スリーエム(株)製〕、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106〔旭硝子(株)製〕、BM-1000、BM-1100〔裕商(株)製〕、NBX-15〔(株)ネオス〕などの名称で市販されているフッ素系界面活性剤を挙げることができる。これらの中でも、上記メガファックF172、BM-1000、BM-1100、NBX-15が特に好ましい。

【0048】シリコン系界面活性剤としては、例えば、SH7PA、SH21PA、SH30PA、ST94PA〔いずれも東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製〕などを用いることが出来る。これらの中でも、上記SH28PA、SH30PAが特に好ましい。界面活性剤の使用量は、(A)～(B)成分からなる重合体100重量部に対して、通常、0.00001～1重量部である。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0049】シランカップリング剤としては、例えば、3-グリシジロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノグリシジロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジロキシプロピルメチルジメトキシシラン、1-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシ

シラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1, 4, 7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3, 6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3, 6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0050】トリアゼン化合物としては、例えば、1, 2-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、1, 3-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、1, 4-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)エーテル、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)メタン、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)スルホン、ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェニル)スルフィド、2, 2-ビス[4-(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェノキシ)フェニル]-1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(3, 3-ジメチルトリアゼニルフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 3, 5-トリス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)ベンゼン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-メチル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-フェニル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-プロペニル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-フルオロ-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3, 5-ジフルオロ-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)フェニル]フルオレン、2, 7-ビス(3, 3-ジメチルトリアゼニル)-9, 9-ビス[3-トリフルオロメチル-4-(3, 3-ジメチルトリアゼニル)

フェニル]フルオレンなどが挙げられる。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

【0051】本発明の膜形成用組成物の全固形分濃度は、好ましくは、1~30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が1~30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。

【0052】本発明の組成物を、シリコンウエハ、SiO₂ ウエハ、SiNウエハなどの基材に塗布する際には、スピンコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段が用いられる。この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05~2.5μm程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは80~500℃程度の温度で、通常、5~240分程度加熱して乾燥することにより、層間絶縁膜となる塗膜(硬化膜)を形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファネスなどを使用することができ、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことができる。また、電子線や紫外線を照射することによっても塗膜を形成させることができる。

【0053】本発明の膜形成用組成物からは、短時間焼成で塗膜を形成させることができ、得られる塗膜は密着性、耐熱性、クラック耐性、CMP耐性に優れ、低誘電性であるので、LSI(Large Scale Integration)、システムLSI、DRAM(Dynamic Random Access Memory)、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜やエッチングストッパーや化学機械研磨ストッパー、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層レジストを用いた半導体作製工程の間層、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁膜などの用途に有用である。

【0054】

【実施例】以下、本発明を合成例、実施例及び比較例によって説明する。

実施例1

ポリ(フェニルシリレンエチニレン-1, 3-フェニレンエチニレン)を溶媒であるシクロヘキサノンに溶解させ、ポリ(フェニルシリレンエチニレン-1, 3-フェニレンエチニレン)と溶媒との重量比が ポリ(フェニルシリレンエチニレン-1, 3-フェニレンエチニレン):溶媒=10:90となる溶液とした。この溶液を溶液①とする。

【0055】比較例1

市販ポリカルボシラン(「NIPUSI Type-S」、日本カーボン株式会社から入手可能なポリジメチルシランのカルボシラン化ポリマー)を酢酸n-ブチルとシクロヘキサノンの混合溶液(混合比 酢酸n-ブチル:シクロヘキサノン=80:20 重量比)に溶解させ、ポリカルボ

シランと溶媒との重量比が ポリカルボシラン：溶媒＝
10：90となる溶液とした。これを溶液②とする。

【0056】比較例2

石英製セパラブルフラスコに蒸留エタノール570g、
イオン交換水160gと10%マレイン酸水溶液50g
を入れ、60℃で攪拌を行った。この混合液にメチルト
リエトキシシラン20.1gとテトラエトキシシラン1
5.7gの混合物を一定速度で1時間かけて添加した。
この溶液を60℃で更に1時間反応させた。この溶液に
プロピレングリコールモノプロピルエーテル300gを
加え、その後、50℃のエバポレーターを用いて溶液を
10%（完全加水分解縮合物換算）となるまで濃縮し、
溶液③を得た。

【0057】比誘電率測定

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて
溶液①、②または③を塗布し、ホットプレート上で90
℃で3分間、窒素雰囲気200℃で3分間基板を乾燥
し、さらに420℃の窒素雰囲気ホットプレートで60
分基板を焼成した。この際の最終的な塗膜の膜厚は0.
5μmとした。得られた塗膜に対して蒸着法によりアル
ミニウム電極パターンを形成させ比誘電率測定用サンプ
ルを作成した。該サンプルを周波数100kHzの周波
数で、横河・ヒューレットパッカード（株）製、HP1
6451B電極およびHP4284AプレジジョンLC
Rメータを用いてCV法により当該塗膜の比誘電率を測
定した。

【0058】塗膜のクラック耐性評価

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて
溶液①、②または③を塗布し、ホットプレート上で90
℃で3分間、窒素雰囲気200℃で3分間基板を乾燥し
た。この際の膜厚は1.8μmに設定した。さらにこの
基板を420℃の窒素雰囲気ホットプレートで60分
基板を焼成した。この基板にナイフで傷を付け、80℃＊

＊の温水に1時間浸漬した後、表面を35万ルクスの光源
で観察し、以下の基準で評価した。

○：傷からのクラックの伝播無し。

×：傷からのクラックの伝播認められる。

【0059】塗膜の硬度評価

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて
溶液①、②または③を塗布し、ホットプレート上で90
℃で3分間、窒素雰囲気200℃で3分間基板を乾燥し
た。この際の膜厚は1.8μmに設定した。さらにこの
基板を420℃の窒素雰囲気ホットプレートで60分
基板を焼成した。MTS社製超微少高度計(Nanoindentator
XP)にバーコピッチ型圧子を取り付け、シリコンウエハ
上に成膜した塗膜のユニバーサル硬度を求めた。

【0060】塗膜のCMP耐性評価

8インチシリコンウエハ上に、スピンコート法を用いて
溶液①、②または③を塗布し、ホットプレート上で90
℃で3分間、窒素雰囲気200℃で3分間基板を乾燥
し、さらに420℃の窒素雰囲気ホットプレートで60
分基板を焼成した。得られた塗膜を以下の条件で研磨し
た。

スラリー：シリカー過酸化水素系

研磨圧力：280g/cm²

研磨時間：60秒

CMP後の塗膜の外観を35万ルクスの光源で観察し、以
下の基準で評価した。

○：変化無し

×：塗膜に傷や剥がれが確認される

溶液①、②および③の塗膜の比誘電率、クラック耐性評
価結果、硬度評価結果、CMP耐性評価結果を表1に示
す。

【0061】

【表1】

	溶液	比誘電率	クラック耐性	硬度/Gpa	CMP耐性
実施例1	①	3.0	○	1.3	○
比較例1	②	3.0	×	0.4	×
比較例2	③	3.3	×	1.6	×

【0062】溶液①の場合、塗膜の比誘電率は3.0であ
った。耐クラック耐性試験において水浸漬後、傷か
らのクラックの伝播は無かった。塗膜をCMPした後も
塗膜外観に変化は認められなかった。溶液②の場合、塗
膜の比誘電率は3.0であった。しかし塗膜の硬度が不
十分であり、耐クラック耐性試験においてクラックの伝
播が見られた。さらに塗膜をCMPした後の観察で塗膜
の剥がれが確認された。溶液③の場合、塗膜の比誘電
率は3.3であった。耐クラック耐性試験において水浸漬
後、傷からのクラックの伝播が見られた。さらに塗膜
をCMPした後の観察で塗膜の剥がれが確認された。

【0063】

【発明の効果】本発明の半導体装置用層間絶縁膜形成用
組成物を基材（又は基板）上に適用すると短時間焼成で
塗膜が形成され、この塗膜は耐熱性、クラック耐性、C
MP耐性に優れ、低誘電性である。特に、繰返し単位中
に炭素－炭素三重結合結合および－SiH₃－結合を有す
る重合体を膜形成用組成物を用いた場合は、これらの性
質がより優れる。したがって、本発明の膜形成用組成物
は、例えば、半導体素子などにおける層間絶縁膜形成用
材料として有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テーマコード (参考)
// C 0 8 G	77/50	C 0 8 G	
	77/60	H 0 1 L	S
		21/90	

F ターム (参考) 4J002 CP031 CP211 EA016 EA026
 EA036 EA056 EA066 EB026
 EB066 EC036 EC046 EC066
 ED046 EE036 EH006 EJ016
 EK007 EK037 EK047 EP016
 EQ017 FD157 FD200 FD310
 GQ01 GQ05 HA05
 4J035 BA02 CA022 CA04N CA041
 CA152 CA192 JA04 LB20
 5F033 QQ54 QQ74 QQ84 RR25 SS22
 VV16 VV17 XX00 XX12 XX17
 5F058 AA02 AA10 AC03 AF04 AG01
 AH02